

氏名	ふじい かずみ 藤井和美
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成20年9月11日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 知能デバイス材料学専攻
学位論文題目	水晶振動子微量天秤法による大気腐食のモニタリングと腐食環境の 定量化に関する研究
指導教員	東北大学教授 原 信義
論文審査委員	主査 東北大学教授 原 信義 東北大学教授 佐藤 譲 東北大学教授 一色 実

## 論文内容要旨

本論文では、大気腐食環境を連続的にモニタリングできる水晶振動子微量天秤式(Quartz Crystal Microbalance : QCM)大気腐食監視装置を開発し、この装置を用いてエレクトロニクス材料の大気腐食挙動を明らかにした。さらに、明らかにした大気腐食挙動の解析結果に基づき、大気腐食環境を定量化できることを示した。

第1章では、従来から使用されているエレクトロニクス材料に関して、公開された腐食事例を示すとともに、情報通信機器や制御装置が設置される大気腐食環境の評価方法を適用するための課題を示した。これらの課題を解決するために、電気・電子機器が実際に使用される環境中における腐食挙動をモニタリングして腐食挙動を説明する必要性を示した。

第2章では、大気腐食挙動を解析するために、実使用環境において連続的に測定できる C-MOS ロジック IC を使用したマルチチャンネルの水晶振動子微量天秤式大気腐食監視装置を開発した。まず、従来の構成に基づく QCM 大気腐食監視装置を製作し、実用化に当たった課題を抽出した結果、発振回路と周波数カウンタ間を接続するケーブル反射波によるアンダーシュートの発生による波形の乱れや、QCM センサのチャンネル切りかえにメカニカルリレーを用いたことによるジッタの発生により、周波数の測定精度が低下することを示した。これらの課題を解決する方法として、発振回路と周波数カウンタ間のインピーダンス整合を取るとともに、ロジック回路を用いたチャンネル切替えの採用や、回路レイアウトの最適化によりノイズを低減した。さらに、測定精度の向上と高周波回路の安定化を図るために、直接カウント方式を採用するとともに、QCM センサごとにカウンタ回路を接続する多カウンタ方式の採用と回路基板の一体化により、高周波回路を安定化させることにより、測定安定化を図ることができることを示し、センサヘッド、測定装置、制御・データ収集用 PC から構成されるマルチチャンネル QCM 腐食監視装置を製作した。

第3章では、第2章で開発した QCM 大気腐食監視装置を用いて、製鉄所の電機制御装置が実際に設置されている場所の銀、銅、コバルト、およびニッケルの腐食速度を連続的にモニタリングした。また、温湿度に加えて、

ACM(Atmospheric Corrosion Monitor)センサやECM(Electro-Chemical Migration)センサといった大気腐食センサを用いて同時に大気腐食速度を連続的にモニタリングした。今回の制御装置が設置されている場所は、銀、銅、コバルト、ニッケルの順に腐食速度が小さい環境であることを示した。また、モニタリング試験後に QCM センサに形成していた腐食生成物は、銀では  $\text{Ag}_2\text{S}$  および  $\text{AgCl}$ 、銅では  $\text{CuCl}$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、コバルトでは  $\text{CoCl}_2$ 、コバルト酸化物、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、ニッケルでは、Ni に加えて  $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NiSO}_4$  が形成していた。また、塵埃に由来する  $\text{SiO}_2$  に加えて制御室内に存在する樹脂から揮発したシロキサン類が付着していた。

一方、ACM センサや ECM センサによる大気腐食の連続的にモニタリングした結果、今回のモニタリング環境では、現状のセンサをそのまま使用するには十分な感度が得られず、改良が必要なことが明らかになった。また、測定結果から、QCM センサによる腐食速度のモニタリングに基づく腐食速度分布と設置された環境の温湿度分布とを比較すると、腐食速度分布と温度分布とは明瞭な相関性が認められなかった。一方相対湿度分布に関しては、コバルトやニッケルの腐食速度との間に相関性が認められ、コバルトとニッケルの腐食速度に相対湿度が影響を及ぼしている可能性があることを示した。

さらに、JISC0116 や ISA-S71.04 に基づく設置環境の厳しさの分類からは、制御装置は比較的厳しくない環境に設置されていると見なすことができたが、最高相対湿度が 62%、測定期間中の絶縁抵抗が  $10^{10}\Omega$  以上である環境においても、塵埃を付着させた ECM センサではマイグレーションが発生した。一方、腐食生成物の分析結果と設置されていた環境中の腐食性ガスの分析結果とにおいて、腐食生成物として硫化物が生成していた点で一致しなかった。

以上の結果から、エレクトロニクス材料の腐食挙動に関してさらに検討が必要であり、特に腐食速度に及ぼす環境因子依存性を詳細に検討する必要があることを示した。さらに、制御装置の不具合の一因となるマイグレーションの発生挙動に及ぼす環境因子依存性についても詳細な検討が必要であることを示した。

第4章では、電気・電子機器に使用される金属材料の大気腐食挙動を明らかにするため、実際の環境を模擬した環境中において、銀、コバルト、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄の腐食速度を QCM 法により計測するとともに、腐食生成物を解析した。環境因子としては、相対湿度に加えて腐食性ガス成分として  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  を取り上げ、QCM センサにより測定した金属の腐食速度が各環境因子の関数であると仮定して、腐食速度と環境因子との関係を定式化することを試みた結果、銀、銅、コバルト、ニッケルの腐食速度を環境因子の関数として定式化することができた。銀の腐食速度は  $\text{NO}_2$  と  $\text{H}_2\text{S}$ 、銅の腐食速度は  $\text{SO}_2$  と  $\text{H}_2\text{S}$ 、コバルトの腐食速度は相対湿度と  $\text{SO}_2$ 、ニッケルの腐食速度は相対湿度と  $\text{NO}_2$  の関数として近似するのが最も当てはまりが良かった。ただし、ニッケルの関係式は実験値との相関性が低く、改善する必要があることを示した。QCM センサ上に形成した腐食生成物を X 線光電子分光法により解析した結果、腐食環境に応じて腐食生成物の組成が変化した。銀では  $\text{Ag}_2\text{S}$  が生成するとともに  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  も生成していた。コバルトも同様に  $\text{Co}(\text{OH})_2$  が主成分であり、 $\text{CoO}$  と

CoSO<sub>3</sub> が生成していた。一方、銅では腐食環境に応じて、Cu<sub>2</sub>S、CuO、Cu<sub>2</sub>O、Cu(OH)<sub>2</sub>、CuSO<sub>3</sub> が異なる組成で形成されていた。

これらの情報と腐食速度に及ぼす環境因子の解析結果に基づき、腐食メカニズムを推定したところ、二種類の腐食メカニズムに分類できることを示した。すなわち、銀や銅では、H<sub>2</sub>S との反応による硫化物形成型の腐食と溶存酸素還元型の腐食により生成した金属イオンが SO<sub>2</sub> あるいは NO<sub>2</sub> ガスが水膜中に溶解して pH を低下させることにより金属イオンとして安定に存在し、腐食生成物として塩が生成することによる腐食との組み合わせで腐食が進行すると考えられる。一方、コバルトやニッケルでは、SO<sub>2</sub> あるいは NO<sub>2</sub> ガスが水膜中に溶解して pH が低下し、形成された H<sup>+</sup> の還元反応をとめない金属が腐食する pH 低下(水素発生)型で腐食が進行すると考えられる。

第5章では、銀、銅、コバルト、ニッケルの腐食速度に及ぼす環境依存性を解析した結果、各金属の腐食速度を環境因子の関数として定式化でき、腐食性ガスなどの環境因子に対する感受性が金属ごとに異なることを示した。第4章の結果を利用して、腐食速度の測定結果から、腐食性ガス濃度を逆推定できることを示した。すなわち、H<sub>2</sub>S 濃度は、銅とコバルトの腐食速度および相対湿度の測定データ、NO<sub>2</sub> 濃度は、銀、コバルトおよび銅腐食速度と相対湿度の測定データ、SO<sub>2</sub> 濃度は、コバルトの腐食速度と相対湿度の測定データにより、推定できることを示した。

この推定式と第3章において QCM 法で測定した銀、銅、コバルトの腐食速度と相対湿度の測定データに基づき、製鉄所電機制御装置室内の腐食環境を推定した結果、SO<sub>2</sub> を除き、H<sub>2</sub>S と NO<sub>2</sub> のガス濃度の推定値は、室内で採取したガスの分析結果とほぼ一致することを示した。すなわち、マルチチャンネル QCM センサによる銀、銅、コバルトの腐食速度、および、相対湿度の同時モニタリングに基づき、腐食環境を逆推定できることを示した。ただし、SO<sub>2</sub> 濃度に大きな相違があることから、ガス濃度の推定精度を向上させるためには、さらにデータを蓄積する必要がある。さらに、これらの検討結果に基づき、銀、銅、コバルトをセンサとして用いた QCM 大気腐食監視装置を用いて、連続的にデータを収集することにより、銀、銅、コバルトの大気腐食速度と H<sub>2</sub>S、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> ガス濃度の推定値を同時に計測できる大気腐食環境監視システムを構築できることを示した。

本論文で示されたエレクトロニクス材料に関する大気腐食挙動の解析は、電気・電子機器の信頼性を維持・向上させるために必要な基本的な材料情報を提供するとともに、情報通信機器や制御装置が設置される環境の腐食性を迅速かつ適正評価する手段と判断基準に関する情報を提供し、情報通信機器や制御装置の信頼性を確保できることが期待される。本研究の成果は、これまで困難であった大気中における金属の微量腐食挙動を連続モニタリングする装置を開発し、実使用環境における腐食挙動を明らかにするとともにエレクトロニクス材料の腐食に及ぼす腐食環境の影響を明らかにした点にある。さらに上記の情報に基づき、腐食環境を定量する手法を開発した点にある。本研究により電気・電子機器を適正に使用するために、設置・使用環境を適正に評価し、電気・電子機器が環境劣化による不具合が発生することなく健全に使用される環境を提供できる見通しが得られつつある。

# 論文審査結果の要旨

電気・電子機器に使用されるエレクトロニクス材料が薄膜化・微細化するのに伴って、ごく微量な腐食に起因する製品の不具合への対策を講じる必要がある。しかし、使用されているエレクトロニクス材料の大気腐食に及ぼす環境因子の影響に関して十分に解明されていない。本論文は、実際に使用される大気環境中におけるエレクトロニクス材料の腐食挙動の解明と腐食環境の定量化に関して論じたものであり、全6章より構成される。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、大気腐食挙動を解析するために、従来型の水晶振動子微量天秤式(QCM)大気腐食監視装置の課題を摘出し、実使用環境において連続的に測定できるマルチチャンネル QCM 大気腐食監視装置を設計・開発した結果を述べている。

第3章では、第2章で開発した QCM 大気腐食監視装置を用いて、製鉄所の電機制御装置が実際に設置されている場所の銀、銅、コバルト、およびニッケルの腐食速度を連続的にモニタリングした結果を示した。また、腐食生成物の分析結果と設置されていた環境中の腐食性ガスの分析結果から、腐食速度に及ぼす環境因子の影響を詳細に検討する必要があることを示した。さらに、ACM センサや ECM センサなどの既存の大気腐食センサと比較検討し、今回の環境では既存の大気腐食センサをそのまま使用するには十分な感度が得られず、改良が必要なことを明らかにした。

第4章では、模擬環境中において、銀、コバルト、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄の腐食速度を QCM 法により計測するとともに腐食生成物を解析した。ここでは、QCM センサにより測定した金属の腐食速度が各環境因子の関数であると仮定して、銀、銅、コバルト、ニッケルの腐食速度を環境因子の関数として定式化できることを示した。

第5章では、第4章の結果を利用して、腐食速度の測定結果から腐食性ガス濃度を逆推定できることを示した。求めた推定式を用いて、実際に製鉄所電機制御装置室内の腐食環境を逆推定し、QCM センサによる腐食速度と相対湿度の同時モニタリングに基づき、腐食環境を逆推定できることを示した。

第6章では、本研究で得られた結果を総括し、結論を述べている。

以上要するに本論文は、エレクトロニクス材料の大気腐食挙動を連続モニタリングできる装置を開発し、実使用環境における腐食挙動を明らかにするとともに、腐食環境を定量する手法を開発した結果をとりまとめたものであり、知能デバイス材料学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。